

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063371

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C07D305/06  
B01J 31/02  
// C07B 61/00

(21)Application number : 10-228073

(71)Applicant : OSAKA ORGANIC CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 12.08.1998

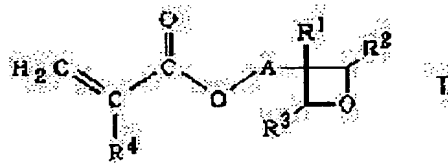
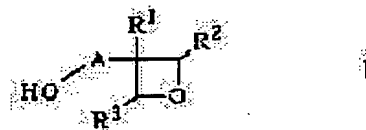
(72)Inventor : NISHIKUBO TATATOMI  
WATANABE TETSUYA

## (54) PRODUCTION OF OXETANE RING-CONTAINING (METH)ACRYLATE ESTER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject compound useful as a coating material, an adhesive or the like at a low cost in high yield and purity by subjecting a (meth)acrylate lower alkyl ester to transesterification reaction with a specific oxetane ring-containing alcohol in the presence of a transesterification catalyst.

SOLUTION: (A) A (meth)acrylate lower alkyl ester is subjected to transesterification reaction with (B) an oxetane ring-containing alcohol of formula I (R<sup>1</sup> to R<sup>3</sup> are each H or a 1-18C alkyl; A is a divalent hydrocarbon optionally having oxygen on the main chain) in the presence of (C) a transesterification catalyst [preferably, a transition metal compound (e.g. a tin compound), an alkali metal alcoholate, an alkaline earth metal alcoholate or the like] to obtain an oxetane ring-containing (meth)acrylate ester of formula II (R<sup>4</sup> is H or methyl). The amount of the component A is preferably 0.1-5 mole based on 1 mole of the component B. Further, the amount of the component C is preferably 0.001-10 mol.% based on the component B.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-63371

(P2000-63371A)

(43)公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 D 305/06		C 0 7 D 305/06	4 C 0 4 8
B 0 1 J 31/02		B 0 1 J 31/02	Z 4 G 0 6 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0 4 H 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-228073

(22)出願日 平成10年8月12日(1998.8.12)

(71)出願人 000205638

大阪有機化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区安土町1丁目7番20号

(72)発明者 西久保 忠臣

神奈川県藤沢市藤沢三丁目6番8号

(72)発明者 渡辺 哲也

大阪府柏原市片山町18番8号 大阪有機化学工業株式会社内

(74)代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

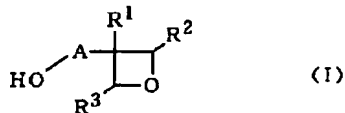
(54)【発明の名称】 オキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法

(57)【要約】

【課題】 低価格かつ高収率及び高純度でオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法を提供すること。

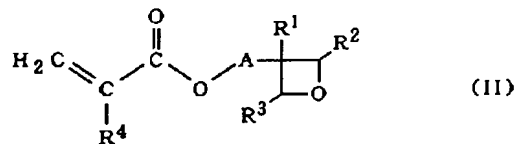
【解決手段】 (メタ)アクリル酸低級アルキルエステルと一般式(I)：

【化8】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はH又は直鎖状、分岐鎖状のC1～18のアルキル、Aは主鎖にOを含有してもよい2価の炭化水素)のオキセタン環含有アルコールとを、エステル交換触媒の存在下でエステル交換反応させる一般式(II)：

【化9】

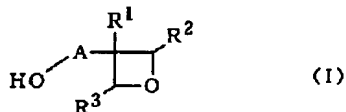


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はH又は直鎖状、分岐鎖状のC1～18のアルキル、R<sup>4</sup>はH又はメチル、Aは主鎖にOを含有してもよい2価の炭化水素)のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法。

## 【特許請求の範囲】

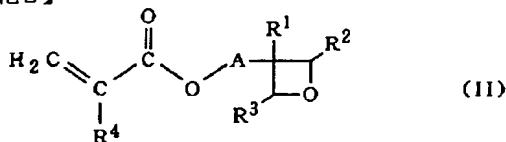
【請求項1】 (メタ) アクリル酸低級アルキルエステルと、一般式 (I) :

【化1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  はそれぞれ独立して水素原子または直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1~18のアルキル基、Aは主鎖に酸素を含有していてもよい2価の炭化水素基を示す) で表わされるオキセタン環含有アルコールとを、エステル交換触媒の存在下でエステル交換反応させることを特徴とする一般式 (II) :

【化2】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  はそれぞれ独立して水素原子または直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1~18のアルキル基、 $R^4$ は水素原子またはメチル基、Aは主鎖に酸素を含有していてもよい2価の炭化水素基を示す) で表わされるオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法。

【請求項2】 (メタ) アクリル酸低級アルキルエステルの量がオキセタン環含有アルコール1モルに対して0.1~5モルである請求項1記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法。

【請求項3】 エステル交換触媒が遷移金属化合物、アルカリ金属アルコラート、アルカリ土類金属アルコラート、アルミニウムアルコラートおよび水酸化リチウムから選ばれたものである請求項1または2記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法。

【請求項4】 エステル交換触媒が錫化合物である請求項3記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法。

【請求項5】 エステル交換触媒の量がオキセタン環含有アルコールの0.001~10モル%である請求項1、2、3または4記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法。

【請求項6】 エステル交換反応時に、重合防止剤としてN-オキシル化合物、フェノール系化合物、銅化合物、アミノ化合物およびヒドロキシルアミン化合物から選ばれた少なくとも1種を添加する請求項1、2、3、4または5記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法。

【請求項7】 重合防止剤がN-オキシル化合物である請求項6記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エ

ステルの製法。

【請求項8】 N-オキシル化合物が4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルである請求項7記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法。

【請求項9】 重合防止剤の量が(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルの5~5000ppm(重量)である請求項6、7または8記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法に関する。さらに詳しくは、塗料、接着剤、イオン交換樹脂、光硬化性反応性希釈剤、コーティング剤などに広範に利用し得るオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルを、低価格かつ高収率および高純度で製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 メタクリル酸グリシジルに代表されるグリシジル基含有(メタ)アクリル酸エステルは、たとえば熱硬化性塗料、接着剤、イオン交換樹脂などに広範に利用されている有効な化合物である。

【0003】 一方、前記グリシジル基含有(メタ)アクリル酸エステルと同様に利用価値が高いオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルは、該グリシジル基含有(メタ)アクリル酸エステルと比較し、体積収縮が小さい、反応が穏やか、メタアクリル酸エステルはガラス転移温度が高く、アクリル酸エステルはガラス転移温度が低い、といったすぐれた特徴を有するものであるのかかるオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製造に関する研究が進められてきている。

【0004】 前記オキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製造方法としては、たとえばジオキサン、ハイドロキノンおよびトリエチルアミンの存在下、3-アルキル-3-ハロゲン化メチル-オキセタンとアクリル酸誘導体のアルカリ金属塩とを脱塩反応させる方法が提案されている(特公昭47-25342号公報)。

【0005】 しかしながら、前記方法によると目的物と未反応原料との分離が難しく、また重合防止方法が不適切なためにアクリル部の重合が生じやすいので、目的物の収率が60%未満(58.1%)と非常に低い。また、前記方法では高価で入手が困難な3-アルキル-3-ハロゲン化メチル-オキセタンが原料として用いられているため、工業規模での製造はコスト面からしてきわめて困難である。

【0006】

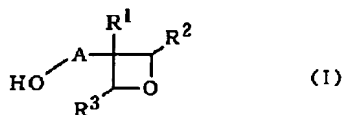
【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記従来技術に鑑みてなされたものであり、オキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルを低価格かつ高収率および高純度で製造する方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルと、一般式(I)：

【0008】

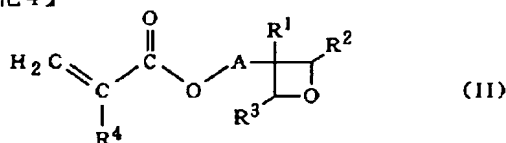
【化3】



【0009】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立して水素原子または直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1～18のアルキル基、Aは主鎖に酸素を含有していてもよい2価の炭化水素基を示す)で表わされるオキセタン環含有アルコールとを、エステル交換触媒の存在下でエステル交換反応させることを特徴とする一般式(I)：

【0010】

【化4】



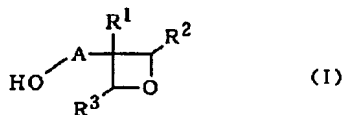
【0011】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立して水素原子または直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1～18のアルキル基、 $R^4$ は水素原子またはメチル基、Aは主鎖に酸素を含有していてもよい2価の炭化水素基を示す)で表わされるオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の製法によれば、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルと、一般式(I)：

【0013】

【化5】

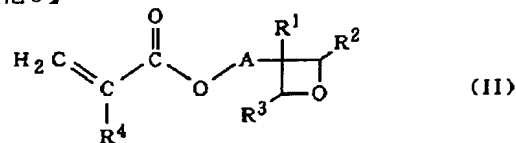


【0014】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立して水素原子または直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1～18のアルキル基、Aは主鎖に酸素を含有していてもよい2価の炭化水素基を示す)で表わされるオキセタ

ン環含有アルコールとを、エステル交換触媒の存在下でエステル交換反応させることにより、一般式(II)：

【0015】

【化6】



10 【0016】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ およびAは前記と同じ、 $R^4$ は水素原子またはメチル基を示す)で表わされるオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルが得られる。

【0017】本発明においては、汎用性に富む(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルと一般式(I)で表わされる安価なオキセタン環含有アルコールとをエステル交換触媒の存在下でエステル交換反応させることによって、容易に、しかも効率よく、一般式(II)で表わされる高純度のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルを得ることができる。

20 【0018】前記(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとしては、たとえば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルなどがあげられる。これらのなかでは、安価でより汎用性に富むという点から、(メタ)アクリル酸メチルがとくに好ましい。

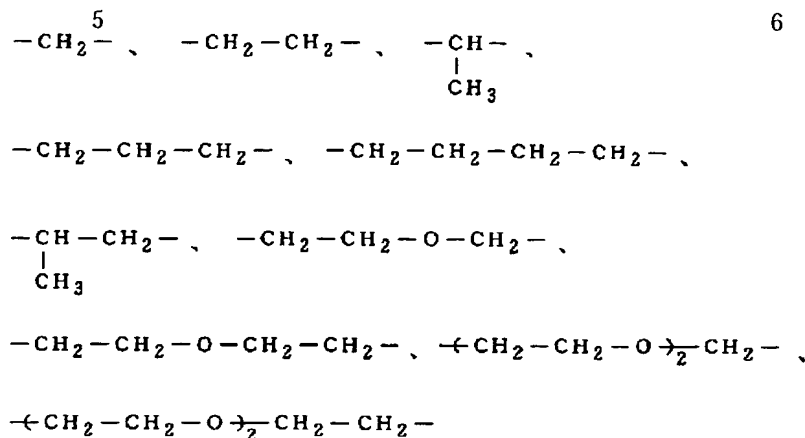
【0019】なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸～」とは「アクリル酸～」および/または「メタクリル酸～」を意味する。

30 【0020】前記オキセタン環含有アルコールは分子内にオキセタン環を有する1級または2級アルコールである。該オキセタン環含有アルコールを表わす一般式

(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立して水素原子または直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1～18のアルキル基であるが、かかるアルキル基の炭素数は1～4が好ましい。またAは主鎖に酸素を含有していてもよい2価の炭化水素基であるが、かかる2価の炭化水素基としては、たとえば

【0021】

【化7】



【0022】などの炭素数1~20、好ましくは1~6で酸素数0~6、好ましくは0~2の炭化水素基などがあげられる。

【0023】一般式(1)で表わされるオキセタン環含有アルコールの代表例としては、たとえば3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-n-プロピル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-イソプロピル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-ヒドロキシエチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシエチルオキセタン、3-n-プロピル-3-ヒドロキシエチルオキセタン、3-イソプロピル-3-ヒドロキシエチルオキセタン、2-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2,3-ジメチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2,4-ジメチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2,3,4-トリメチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-2-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-2,4-ジメチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-(2-ヒドロキシエトキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-ヒドロキシエトキシメチル)オキセタンなどがあげられる。これらのなかでは、安価でより汎用性に富むという点から、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンおよび3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンがとくに好ましい。

【0024】(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとオキセタン環含有アルコールとをエステル交換反応させる際の両者の割合は、反応を速やかに進行させ、反応率を高めるという点から、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルの量がオキセタン環含有アルコール1モルに対して0.1モル以上、好ましくは1.3モル以上となるようにすることが望ましく、また生産性(釜効率)を高め、製造コストを低減させるという点から、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルの量がオキセタン環含有アルコール1モルに対して5モル以下、好ましくは4モル以下となるようにすることが望ましい。

【0025】本発明に用いられるエステル交換触媒は、前記(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとオキセタン環含有アルコールとのエステル交換反応の際に触媒として充分に作用し得るものであり、その代表例としては、たとえばオクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート、モノブチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、塩化第一錫などの錫化合物、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラメトキシチタネート、テトラエトキシチタネートなどのチタン化合物、タリウム化合物、銅化合物、鉛化合物、クロム化合物などの遷移金属化合物；ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、リチウムメチラート、リチウムエチラートなどのアルカリ金属アルコラート；カルシウムメチラート、カルシウムエチラート、マグネシウムメチラート、マグネシウムエチラートなどのアルカリ土類金属アルコラート；アルミニウムメチラート、アルミニウムエチラートなどのアルミニウムアルコラート；水酸化リチウムなどが好ましくあげられる。これらのなかでは、エステル交換反応をより有意に進行させることができるという点から、錫化合物がとくに好ましい。

【0026】エステル交換触媒の量は、エステル交換反応を充分に進行させるという点から、オキセタン環含有アルコールの0.001モル%以上、好ましくは0.01モル%以上であることが望ましく、また製造コストの低減、収率の向上、廃棄物量の低減および(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルの重合の抑制という点から、オキセタン環含有アルコールの10モル%以下、好ましくは3モル%以下であることが望ましい。

【0027】本発明において、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルおよびオキセタン環含有アルコールの種類および量を目的物にあわせて適宜選択、調整し、さらにエステル交換触媒の種類および量をこれら原料の種類などを考慮して適宜選択、調整したのち、これらをたとえば空気気流下に攪拌することによってエステル交換反応を行なうことができる。

【0028】エステル交換反応の反応温度にはとくに限

定がなく、通常60～150℃程度、好ましくは還流温度であることが望ましい。かかるエステル交換反応の進行とともに生成するメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコールは、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとの共沸混合物として反応系外に除去される。該共沸混合物が留出しなくなることにより、エステル交換反応が終了したことが認められる。したがって、かかるエステル交換反応の反応時間はとくに限定されるものではなく、通常5～20時間程度でエステル交換反応は終了する。

【0029】前記のごとくエステル交換反応は進行し、目的とするオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルが得られるが、本発明の製法においては、エステル交換反応のあいだに、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルの重合を抑制する目的で、反応系に重合防止剤を添加することが好ましい。

【0030】重合防止剤の代表例としては、たとえば4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルなどのN-オキシル化合物；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系化合物；塩化第一銅などの銅化合物；フェノチアジン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのアミノ化合物；1, 4-ジヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-ヒドロキシ-4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのヒドロキシルアミン化合物などが好ましくあげられる。これらはそれぞれ単独で用いることができるが、2種以上を併用してもよく、さらにこれら以外の他の重合防止剤と併用することもできる。このような重合防止剤の併用によれば、互いの相乗効果によってよりすぐれた重合抑制効果が発現される場合がある。

【0031】前記重合防止剤のなかでは、原料の(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルのみならず、目的物である生成したオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの重合をもとくに効果的に抑制することができるという点から、N-オキシル化合物、とくに4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルが好ましい。

【0032】重合防止剤の量は、十分な重合抑制効果が発現され、オキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの高収率が好適に維持されるという点から、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルの5ppm(重量)以上、好ましくは50ppm(重量)以上、さらに好ましくは70ppm(重量)以上であることが望ましく、またあまり多量に添加しても重合抑制効果に大差が認められない点から、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステ

ルの5000ppm(重量)以下、好ましくは3000ppm(重量)以下、さらに好ましくは1500ppm(重量)以下であることが望ましい。

【0033】このように(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとオキセタン環含有アルコールとを、エステル交換触媒および必要に応じて重合防止剤の存在下でエステル交換反応させるが、反応系内の混合溶液には、目的とするオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルのほかに、未反応の原料(メタ)アクリル酸低級アルキルエステル、未反応の原料オキセタン環含有アルコール、エステル交換触媒および重合防止剤が若干含まれている。したがって、エステル交換反応終了後、減圧蒸留などの蒸留操作を行なうことにより、低沸留分として目的とするオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルを分離すればよい。

【0034】かくして本発明の製法により、安価な原料から、高収率および高純度でオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルを容易に得ることができる。

【0035】なお、本明細書において、オキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの収率および純度とは、蒸留、分離後の生成物をガスクロマトグラフィ分析装置(株)島津製作所製、GC-14B型ガスクロマトグラフ、検出器FID、カラムキャピラリーDB-1701:25m)を用いて以下の条件にて分析し、収率は反応に用いたオキセタン環含有アルコールを基準にした目的物の理論生成量に対する実生成量の比から求めた値をいい、また純度は前記ガスクロマトグラフィ分析による面積百分率法から求めた値をいう。

【0036】(ガスクロマトグラフィ分析条件)

注入口温度：280℃

検出器温度：280℃

初期温度：100℃

初期温度保持時間：3分間

昇温速度：10℃/分

昇温最終温度：250℃

昇温最終温度保持時間：20分間

【0037】

【実施例】つぎに、本発明のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0038】実施例1

10段オルダーショウ蒸留塔を備えた還流装置を用い、1リットル容の側管付き四つ口フラスコ内に、メタクリル酸メチル(以下、MMAという)490.2g(4.9モル)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(以下、EHMOという)200.0g(1.72モル)、ジオクチル錫オキサイド(以下、DOSという)3.11g(EHMOの0.5モル%)、ハイドロキノンモノメチルエーテル(以下、HQEという)0.02

gおよび4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド（以下、HPOという）

0.02 gを仕込み、空気気流下に攪拌してエステル交換反応を行なった。この間、反応で生成したメタノールはMMAとの共沸混合物として反応系外に除去し、この共沸混合物が留出しなくなった時点でエステル交換反応の終了を確認した。反応時間は16時間であった。このときの反応溶液の温度は107~121℃に上昇した。ついで、この反応溶液を減圧蒸留（76~78℃、2.5 mmHg）し、目的とするメタクリル酸（3-エチル-3-オキセタニル）メチル294.1 gを得た。このメタクリル酸（3-エチル-3-オキセタニル）メチルの収率は90.0%、純度は99.7%であった。

【0039】得られたメタクリル酸（3-エチル-3-オキセタニル）メチルの元素分析を行なった結果、重金属およびチッ素化合物はまったく含まれていなかった。また、釜および塔における重合もまったく認められなかった。

#### 【0040】実施例2

実施例1のオキセタン環含有アルコールを変更した。

【0041】10段オルダーショウ蒸留塔を備えた還流装置を用い、1リットル容の側管付き四つ口フラスコ内に、MMA 441.0 g（4.41モル）、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（以下、MHMOという）150.0 g（1.47モル）、DOS 2.65 g（MHMOの0.5モル%）、HQE 0.02 gおよびHPO 0.02 gを仕込み、空気気流下に攪拌してエステル交換反応を行なった。この間、反応で生成したメタノールはMMAとの共沸混合物として反応系外に除去し、この共沸混合物が留出しなくなった時点でエステル交換反応の終了を確認した。反応時間は17時間であった。このときの反応溶液の温度は106~119℃に上昇した。ついで、この反応溶液を減圧蒸留（71~73℃、2.5 mmHg）し、目的とするメタクリル酸（3-メチル-3-オキセタニル）メチル232.5 gを得た。このメタクリル酸（3-メチル-3-オキセタニル）メチルの収率は93.0%、純度は99.8%であった。

【0042】得られたメタクリル酸（3-メチル-3-オキセタニル）メチルの元素分析を行なった結果、重金属およびチッ素化合物はまったく含まれていなかった。また、釜および塔における重合もまったく認められなかった。

#### 【0043】実施例3

実施例1のエステル交換触媒を変更した。

【0044】10段オルダーショウ蒸留塔を備えた還流装置を用い、1リットル容の側管付き四つ口フラスコ内に、MMA 516.0 g（5.16モル）、EHMO 200.0 g（1.72モル）、ジブチル錫オキサイド（以下、DBSという）2.14 g（EHMOの0.5

モル%）、HQE 0.02 gおよびHPO 0.02 gを仕込み、空気気流下に攪拌してエステル交換反応を行なった。この間、反応で生成したメタノールはMMAとの共沸混合物として反応系外に除去し、この共沸混合物が留出しなくなった時点でエステル交換反応の終了を確認した。反応時間は14時間であった。このときの反応溶液の温度は106~119℃に上昇した。ついで、この反応溶液を減圧蒸留（76~78℃、2.5 mmHg）し、目的とするメタクリル酸（3-エチル-3-オキセタニル）メチル300.7 gを得た。このメタクリル酸（3-エチル-3-オキセタニル）メチルの収率は95.0%、純度は99.6%であった。

【0045】得られたメタクリル酸（3-エチル-3-オキセタニル）メチルの元素分析を行なった結果、重金属およびチッ素化合物はまったく含まれていなかった。また、釜および塔における重合もまったく認められなかった。

#### 【0046】実施例4

実施例1のオキセタン環含有アルコールに対するエステル交換触媒の量を変更した。

【0047】10段オルダーショウ蒸留塔を備えた還流装置を用い、3リットル容の側管付き四つ口フラスコ内に、MMA 1470.6 g（14.7モル）、EHMO 600.0 g（5.17モル）、DOS 21.2 g（EHMOの1.0モル%）、HQE 0.06 gおよびHPO 0.06 gを仕込み、空気気流下に攪拌してエステル交換反応を行なった。この間、反応で生成したメタノールはMMAとの共沸混合物として反応系外に除去し、この共沸混合物が留出しなくなった時点でエステル交換反応の終了を確認した。反応時間は8時間と実施例1の半分であった。このときの反応溶液の温度は107~119℃に上昇した。ついで、この反応溶液を減圧蒸留（76~78℃、2.5 mmHg）し、目的とするメタクリル酸（3-エチル-3-オキセタニル）メチル902.7 gを得た。このメタクリル酸（3-エチル-3-オキセタニル）メチルの収率は94.8%、純度は99.7%であった。

【0048】得られたメタクリル酸（3-エチル-3-オキセタニル）メチルの元素分析を行なった結果、重金属およびチッ素化合物はまったく含まれていなかった。また、釜および塔における重合もまったく認められなかった。

#### 【0049】実施例5

実施例1の（メタ）アクリル酸低級アルキルエステルおよび重合防止剤を変更した。

【0050】10段オルダーショウ蒸留塔を備えた還流装置を用い、1リットル容の側管付き四つ口フラスコ内に、アクリル酸メチル（以下、MAという）505.9 g（5.88モル）、EHMO 200.0 g（1.72モル）、DOS 7.08 g（EHMOの1.0モル



%)、HQE 0.02 g およびフェノチアジン (以下、PHN という) 0.02 g を仕込み、空気気流下に攪拌してエステル交換反応を行なった。この間、反応で生成したメタノールは MA との共沸混合物として反応系外に除去し、この共沸混合物が留出しなくなった時点でエステル交換反応の終了を確認した。反応時間は 16 時間であった。このときの反応溶液の温度は 88~97℃ に上昇した。ついで、この反応溶液を減圧蒸留 (72~74℃、2.5 mmHg) し、目的とするアクリル酸 (3-エチル-3-オキセタニル) メチル 260.5 g を得た。このアクリル酸 (3-エチル-3-オキセタニル) メチルの収率は 88.9%、純度は 98.9% であった。

【0051】得られたアクリル酸 (3-エチル-3-オキセタニル) メチルの元素分析を行なった結果、重金属およびチッ素化合物はまったく含まれていなかった。また、塔における重合はまったく認められず、釜残液にわずかに増粘が認められるのみであった。

#### 【0052】実施例 6

実施例 5 の仕込み量および重合防止剤を変更した。

【0053】10 段オルダーショウ蒸留塔を備えた還流装置を用い、3 リットル容の側管付き四つ口フラスコ内に、MA 1669.4 g (19.4 モル)、EHMO 660.0 g (5.69 モル)、DOS 23.4 g (EHMO の 1.0 モル%)、HQE 0.06 g および HPO 0.06 g を仕込み、空気気流下に攪拌してエステル交換反応を行なった。この間、反応で生成した\*

\*メタノールは MA との共沸混合物として反応系外に除去し、この共沸混合物が留出しなくなった時点でエステル交換反応の終了を確認した。反応時間は 13 時間であった。このときの反応溶液の温度は 88~99℃ に上昇した。ついで、この反応溶液を減圧蒸留 (72~74℃、2.5 mmHg) し、目的とするアクリル酸 (3-エチル-3-オキセタニル) メチル 900.3 g を得た。このアクリル酸 (3-エチル-3-オキセタニル) メチルの収率は 93.3%、純度は 99.5% であった。

10 【0054】得られたアクリル酸 (3-エチル-3-オキセタニル) メチルの元素分析を行なった結果、重金属およびチッ素化合物はまったく含まれていなかった。また、釜および塔における重合もまったく認められなかった。

【0055】実施例 1~6 の結果から、本発明の製法によれば、安価な原料である (メタ) アクリル酸低級アルキルエステルおよびオキセタン環含有アルコールを用い、約 90% 以上の高収率および約 99% 以上の高純度でオキセタン環含有 (メタ) アクリル酸エステルを得ることができることがわかる。

#### 【0056】

【発明の効果】本発明の製法によれば、塗料、接着剤、イオン交換樹脂、光硬化性反応性希釈剤、コーティング剤などに広範に利用し得るオキセタン環含有 (メタ) アクリル酸エステルを、低価格かつ高収率および高純度で工業的に有利に製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C048 TT01 UU05 XX02  
4G069 AA06 BA21A BA21B BB05A  
BB08A BC01A BC04A BC08A  
BC16A BC22A BC22B BC29A  
BD02A BD02B BE01A BE01B  
BE06A BE06B BE08A CB01  
CB25 CB75 DA02  
4H039 CA66 CD10 CD40 CE10